

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-331843

(43)Date of publication of application : 21.11.2003

(51)Int.Cl.

H01M 4/58

C01G 51/00

H01M 4/02

H01M 10/40

(21)Application number : 2002-141520

(71)Applicant : SUMITOMO METAL MINING CO LTD

(22)Date of filing : 16.05.2002

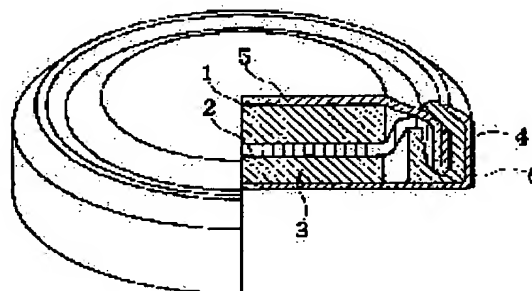
(72)Inventor : TSUJIMURA TOMIO

(54) POSITIVE ACTIVE MATERIAL FOR NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY AND ITS MANUFACTURING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a positive active material for a nonaqueous electrolyte secondary battery comprising a lithium cobalt composite oxide with no mixing of Zr and no variation in the composition, and containing Mg as a complete solid solution, and to provide its manufacturing method.

SOLUTION: This positive active material has a composition represented by $\text{Li}_y\text{Co}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ (wherein, $0.07 \leq x \leq 0.09$, and $0.98 \leq y \leq 1.05$), and the content of Zr is 0.01 wt.% or less. Lithium carbonate powder, cobalt oxide powder having a specific surface area of 10 m²/g or more, and basic magnesium carbonate powder are weighted so that molar ratio of Li/(Co+Mg) is 0.98–1.05, and mixed in a ball mill after adding water, and dried while they are mixed in the mixer, and they are heated in an oxygen containing atmosphere at 800–1000° C for 5–10 hours.



(12)

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-331843

(P2003-331843A)

(43)公開日 平成15年11月21日(2003.11.21)

(51)IntCl. ⁷	識別記号	F I	テマコード(参考)
H 0 1 M 4/58		H 0 1 M 4/58	4 G 0 4 8
C 0 1 G 51/00		C 0 1 G 51/00	A 5 H 0 2 9
H 0 1 M 4/02		H 0 1 M 4/02	C 5 H 0 5 0
10/40		10/40	Z

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 7 頁)

(21)出願番号 特願2002-141520(P2002-141520)

(22)出願日 平成14年 5 月16日(2002.5.16)

(71)出願人 000183303

住友金属鉱山株式会社

東京都港区新橋 5 丁目11番 3 号

(72)発明者 辻村 富雄

千葉県市川市中国分 3 -18- 5 住友金属
鉱山株式会社中央研究所内

(74)代理人 100084087

弁理士 鴨田 朝雄 (外 1 名)

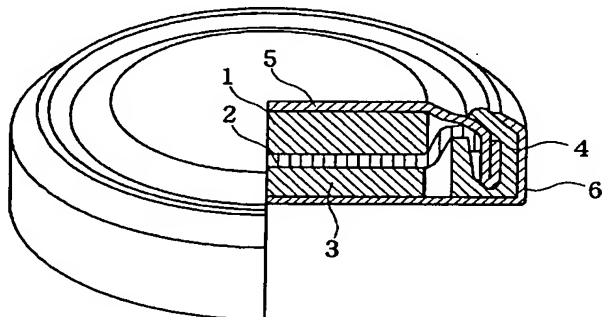
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 非水系電解質二次電池用正極活物質およびその製造方法

(57)【要約】

【課題】 Zr の混入や組成変動が無く、さらに、Mg が十分に固溶したリチウムコバルト複合酸化物からなる非水系電解質二次電池用正極活物質およびその製造方法を提供する。

【解決手段】 $\text{Li}_y\text{Co}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ (ただし、 $0.7 \leq x \leq 0.09$ 、 $0.98 \leq y \leq 1.05$) で表される組成を有し、Zr の含有量が $0.01 \text{ wt} \%$ 以下である。炭酸リチウム粉末と、比表面積が $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上の酸化コバルト粉末および塩基性炭酸マグネシウム粉末とを、モル比 $\text{Li}/(\text{Co}+\text{Mg})$ が 0.98 以上、 1.05 以下となるように秤取し、ボールミル中で水を添加して混合し、攪拌混合機中で混合しながら乾燥し、酸素含有雰囲気中で、温度 800°C 以上、 1000°C 以下で、 $5 \sim 10$ 時間、熱処理する。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 式 1 で表される組成を有し、

$$\text{Li}_x\text{Co}_{1-x}\text{Mg}_y\text{O}_2$$

(ただし、 $0.07 \leq x \leq 0.09$ 、 $0.98 \leq y \leq 1.05$)

* 【式 1】

Zr の含有量が 0.01 wt % 以下であることを特徴とする非水系電解質二次電池用正極活物質。

【請求項 2】 炭酸リチウム粉末と、比表面積が $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上の酸化コバルト粉末および塩基性炭酸マグネシウム粉末とを、モル比 $\text{Li}/(\text{Co}+\text{Mg})$ が 0.98 以上、1.05 以下となるように秤取し、ボールミル中で水を添加して混合し、攪拌混合機中で混合しながら乾燥し、酸素含有雰囲気中で、温度 800°C 以上、 1000°C 以下で、5~10 時間、熱処理することを特徴とする請求項 1 に記載の非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、非水系電解質二次電池用正極活物質およびその製造方法に関し、特に、粉碎設備からの Zr の混入が無く、さらに Mg が添加され十分に固溶して組成変動が無いリチウムコバルト複合酸化物であって、高温保存特性と高温での安定性が優れた非水系電解質二次電池用正極活物質に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、携帯電話やノート型パソコンなどの携帯機器の普及に伴い、高いエネルギー密度を有する小型、軽量な二次電池の開発が強く望まれている。このようなものとしてリチウム、リチウム合金、金属酸化物あるいはカーボンを負極として用いるリチウムイオン二次電池があり、研究開発が盛んに行われている。

【0003】リチウム複合酸化物、特に、合成が比較的容易なリチウムコバルト複合酸化物を正極材料に用いたリチウムイオン二次電池は、4V 級の高い電圧が得られるため、高エネルギー密度を有する二次電池として期待され、実用化が進んでいる。リチウムコバルト複合酸化物を用いた二次電池では、優れた初期容量特性やサイクル特性を得るための開発が、これまでに数多く行われてきており、すでにさまざまな成果が得られている。

【0004】このようなリチウムイオン二次電池の正極活物質として用いられるリチウムコバルト複合酸化物を製造するために、例えば、炭酸リチウム粉末と酸化コバルト粉末を秤取し、ボールミル中で混合した後、乾燥し、酸化雰囲気下で焼成する方法が知られている（例えば、特開平 5-54888 号公報）。

【0005】ところで、実使用を考える場合、二次電池の高容量化に伴って、携帯機器の使用電力も増える傾向にあり、これに伴い、二次電池は充電状態で常に高い温度（ 60°C 程度）に保持される場合が増加する。従っ

て、このような高い温度環境における放電容量の劣化特性、すなわち、二次電池の高温保存特性と高温での安定性が、実使用において重要になってきており、さらに、高温（ 250°C 付近）の満充電時の安定性が求められ、この高温特性の改善のために、正極活物質への Mg の添加が提案されている（例えば、特開 2000-268878 号公報）。

【0006】Mg の原料としては、塩基性炭酸マグネシウムが好ましい。Mg の原料としては、水酸化マグネシウムや酸化マグネシウムもあるが、市販品では例えば酸化マグネシウム（関東化学製、特級）の比表面積は約 $3 \text{ m}^2/\text{g}$ 、水酸化マグネシウム（関東化学製、鹿 1 級） $3 \sim 20 \text{ m}^2/\text{g}$ となっており、塩基性炭酸マグネシウム（和光純薬製、化学用）の約 $30 \text{ m}^2/\text{g}$ に比較して、粒径が大きかったり、大きい粒子が多く含まれているものしかなく、そのまま混合しても分散性が悪く、組成変動が大きくなる。このような問題を防ぐためには、市販品の微粉化が必要であり、そのためには粉碎工程が必要となる。

【0007】さらに、Mg を添加し、前述の方法でリチウムコバルト複合酸化物を製造する場合に、炭酸リチウム粉末と酸化コバルト粉末に水を添加して混合するとき用いられるボールミルに鋼製のものを使うと、混合物に鉄が混入することになる。このため、二次電池の安全性確保のために、アルミナ製あるいはジルコニア製のボールミルが用いられる。アルミナ製よりもジルコニア製のボールミルの方が、耐摩耗性はあるが、ジルコニア製ボールミルを使っても、材質である Zr が磨耗して、不純物として混入したり、粒度、粒径の異なる異種粉末の混合粉の取り扱い方によっては、混合粉の場所によって組成が変動したり、十分に Mg が固溶せず MgO が検出されたりと、高温保存特性と高温での安定性が優れたリチウムイオン二次電池が得られなかった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、前記状況を鑑み、Zr の混入や組成変動が無く、さらに、Mg が十分に固溶したリチウムコバルト複合酸化物からなる非水系電解質二次電池用正極活物質およびその製造方法を提供することにある。

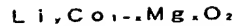
【0009】

【課題を解決するための手段】本発明の非水系電解質二次電池用正極活物質は、式 2 で表される組成を有し、

【0010】

【式 2】

3

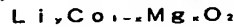
(ただし、 $0.07 \leq x \leq 0.09$ 、 $0.98 \leq y \leq 1.05$)

Zrの含有量が0.01wt%以下である。

【0011】本発明の非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法は、粒度が $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ の炭酸リチウム粉末と、比表面積が $10 \text{m}^2/\text{g}$ 以上の酸化コバルト粉末および粒度 $4 \sim 5 \mu\text{m}$ の塩基性炭酸マグネシウム粉末とを、モル比 $\text{Li}/(\text{Co}+\text{Mg})$ が0.98以上、1.05以下となるように秤取し、ボールミル中で水を添加して混合し、攪拌混合機中で混合しながら乾燥し、酸素含有雰囲気中で、温度 800°C 以上、 1000°C 以下で、5～10時間、熱処理する。

【0012】

【発明の実施の形態】リチウムコバルト複合酸化物を合成する際に、原料として使用する酸化コバルト粉末が粗粒であると、前述のように、ジルコニアボール及びジルコニアミルを激しく磨耗させ、酸化ジルコニウムが不純物として混入しやすくなるので、好ましくない。発明者らが研究を進めた結果、リチウムコバルト複合酸化物物*

(ただし、 $0.07 \leq x \leq 0.09$ 、 $0.98 \leq y \leq 1.05$)

Zrの含有量が0.01wt%以下である。

【0016】xが0.07未満であると、Mgによる安全性向上の効果が十分でなく、0.09を超えると、Mgが固溶せずMgOが異相として残るので、好ましくない。

【0017】炭酸リチウム粉末と、酸化コバルト粉末及び塩基性炭酸マグネシウム粉末の混合において、モル比 $\text{Li}/(\text{Co}+\text{Mg})$ のyは、0.98以上、1.05以下であることが好ましい。0.98未満では、結晶構造中のLiサイトにCoやMgが混入して、結晶の完全性が失われ、1.05を超えると、過剰なLiが異常な粒成長を引き起こす上、残留したLiが炭酸化合物などを形成し、充放電の際の抵抗成分となって電池特性に影響を及ぼす。

【0018】また、Zrの含有量は0.01wt%以下であることが好ましい。0.01wt%を超えると、組成変動や合成時に反応不良などの問題が現れる。

【0019】本発明の非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法は、平均粒径 $5 \sim 10 \mu\text{m}$ の炭酸リチウム粉末と、比表面積が $10 \text{m}^2/\text{g}$ 以上の酸化コバルト粉末および比表面積約 $30 \text{m}^2/\text{g}$ 付近の塩基性炭酸マグネシウム粉末とを、モル比 $\text{Li}/(\text{Co}+\text{Mg})$ が0.98以上、1.05以下となるように秤取し、ボールミル中で水を添加して混合し、攪拌混合機中で混合しながら乾燥し、酸素含有雰囲気中で、温度 800°C 以上、 1000°C 以下で、5～10時間、熱処理する。

【0020】乾燥する際は、攪拌混合を同時に行いながら実施することが組成変動を防ぐ上では重要である。攪

4

*末中の不純物としてのZrを少なくするためには、原料に使用する酸化コバルト粉末の一次粒子径が重要であり、酸化コバルト粉末の比表面積が大いに影響する。すなわち、比表面積が $10 \text{m}^2/\text{g}$ 以上からなる酸化コバルトを用いるとジルコニアボールミルを磨耗させることなく、酸化ジルコニウムを不純物として混入させることがないことを見出して、本発明を完成するに至った。

10 【0013】本発明による非水系電解質二次電池用正極活物質は、不純物としてのZr化合物の混入が少なく、焼成物全体にわたって組成が均一で、Mgが十分に固溶したリチウムコバルト複合酸化物からなり、正極材料として用いることで二次電池の安全性の向上が可能となる。

【0014】本発明の非水系電解質二次電池用正極活物質は、式3で表される組成を有し、

【0015】

【式3】

拌混合をせずに、静置乾燥すると、リチウム成分とコバルト成分、およびマグネシウム成分が比重分離し（細かいリチウム成分がコバルト成分、マグネシウム成分に対し偏在し）、組成変動の原因となる。

【0021】同様の理由で、乾燥後は速やかに加熱処理に移行する。

30 【0022】混合物の熱処理温度が 800°C 未満であると、リチウム化合物とコバルト化合物およびマグネシウム化合物との反応が十分に進まず、所望の層状構造をもったリチウムコバルト複合酸化物を合成することが難しい。また、 1000°C を超えると、一次粒子が成長しすぎて比表面積が小さくなり、二次電池の正極材料としての特性が低下してしまう。

【0023】

【実施例】以下、本発明の実施例を、好適な図面に基づいて詳述する。

40 【0024】（実施例1）リチウムの原料として本荘ケミカル社製の炭酸リチウムを、マグネシウムの原料として和光純薬社製化学用の塩基性炭酸マグネシウムを用意した。コバルトの原料としては一次粒子の小さな比表面積 $12 \text{m}^2/\text{g}$ の酸化コバルト（住友金属鉱山製）を用意した。これらの原料を、 $\text{Co}:\text{Mg}=0.92:0.08$ 、 $\text{Li}/(\text{Co}+\text{Mg})$ のモル比が1.00となるように秤量し、これらをジルコニアボールミル中に投入し、水を加えて、15時間、粉碎混合した。粉碎混合の完了後、攪拌混合機（ダルトン社製）に投入し、3時間、 80°C で攪拌混合しながら乾燥した。直ちに、大気中、 950°C で、10時間、焼成し、室温まで炉冷し

た。

*【0026】

【0025】製造条件を表1に示す。

*【表1】

	酸化コバルト の比表面積 (m^2/g)	$\text{LiCo}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ における x	モル比 $\text{Li}/(\text{Co}+\text{Mg})$	混合物 焼成温度 ($^{\circ}\text{C}$)
実施例1	12	0.08	1.00	950
実施例2	12	0.07	1.00	950
実施例3	12	0.09	1.00	950
実施例4	12	0.08	0.98	950
実施例5	12	0.08	1.02	950
実施例6	12	0.08	1.05	950
実施例7	12	0.08	1.00	800
実施例8	12	0.08	1.00	1000
実施例9	15	0.08	1.00	950
比較例1	4	0.08	1.00	950
比較例2	12	0.04	1.00	950
比較例3	12	0.12	1.00	950
比較例4	12	0.08	0.95	950
比較例5	12	0.08	1.10	950
比較例6	12	0.08	1.00	790
比較例7	12	0.08	1.00	1010
比較例8	8	0.08	1.00	950

【0027】得られた活物質粉末を、X線回折で分析したところ、リチウムコバルト複合酸化物のみからなるピークが確認された。得られた活物質粉末の含有Zr量

を、化学分析で調べた結果を表2に示す。

【0028】

【表2】

	Zrの不純物量 (wt%)	XRDによる 異相の有無	放電容量 (mAh/g)
実施例1	<0.01	無し	149
実施例2	<0.01	無し	151
実施例3	<0.01	無し	148
実施例4	<0.01	無し	147
実施例5	<0.01	無し	148
実施例6	<0.01	無し	146
実施例7	<0.01	無し	145
実施例8	<0.01	無し	147
実施例9	<0.01	無し	147
比較例1	0.32	無し	138
比較例2	<0.01	MgO有り	136
比較例3	<0.01	MgO有り	134
比較例4	<0.01	Co_3O_4 有り	139
比較例5	<0.01	Li_2CO_3 有り	141
比較例6	<0.01	MgO有り	138
比較例7	<0.01	無し	129
比較例8	0.02	無し	138

【0029】得られた活物質粉末を用いて、以下のよう
に二次電池を作製し、充放電容量を測定した。

【0030】活物質粉末 90 wt % に、アセチレンブラ
ック 5 wt % および PVDF (ポリ弗化ビニリデン) 5
wt % を混合し、NMP (n-メチルピロリドン) を加
え、ペースト化した。これを、20 μm 厚のアルミニウ
ム箔に、乾燥後の活物質重量が 0.05 g/cm² とな
るように塗布し、120℃で真空乾燥を行い、1 cm φ
の円板状に打ち抜いて正極とした。負極として Li 金属
を用いた。電解液には、1 M の LiClO₄ を支持塩と
するエチレンカーボネート (EC) とジエチルカーボネ
ート (DEC) の等量混合溶液を用いた。露点が -80
℃に管理された Ar 雰囲気グローブボックス中で、図
1 に示したような 2032 型のコイン電池を作製した。

【0031】作製した二次電池は 24 時間程度放置し、
OCV が安定した後、正極に対する電流密度を 0.5 m
A/cm² とし、カットオフ電圧 4.3-3.0 V で充
放電試験を行った。

【0032】得られた放電容量を、表 2 に示す。

【0033】(実施例 2) Co : Mg = 0.93 : 0.07 とした
以外は実施例 1 と同様にして、活物質粉末を
合成した。

【0034】得られた活物質粉末を、X 線回折で分析し
たところ、リチウムコバルト複合酸化物のみからなるピー
クが確認された。得られた活物質粉末の含有 Zr 量
を、化学分析で調べた結果を表 2 に示す。

【0035】実施例 1 と同様な方法で測定した放電容量
を表 2 に示す。

【0036】(実施例 3) Co : Mg = 0.91 : 0.09 とした
以外は実施例 1 と同様にして、活物質粉末を
合成した。

【0037】得られた活物質粉末を、X 線回折で分析し
たところ、リチウムコバルト複合酸化物のみからなるピー
クが確認された。得られた活物質粉末の含有 Zr 量
を、化学分析で調べた結果を表 2 に示す。

【0038】実施例 1 と同様な方法で測定した放電容量
を表 2 に示す。

【0039】(実施例 4) Li / (Co + Mg) = 0.98 とした
以外は実施例 1 と同様にして、活物質粉末を
合成した。

【0040】得られた活物質粉末を、X 線回折で分析し
たところ、リチウムコバルト複合酸化物のみからなるピー
クが確認された。得られた活物質粉末の含有 Zr 量
を、化学分析で調べた結果を表 2 に示す。

【0041】実施例 1 と同様な方法で測定した放電容量
を表 2 に示す。

【0042】(実施例 5) Li / (Co + Mg) = 1.02 とした
以外は実施例 1 と同様にして、活物質粉末を
合成した。

【0043】得られた活物質粉末を、X 線回折で分析し

たところ、リチウムコバルト複合酸化物のみからなるピー
クが確認された。得られた活物質粉末の含有 Zr 量
を、化学分析で調べた結果を表 2 に示す。

【0044】実施例 1 と同様な方法で測定した放電容量
を表 2 に示す。

【0045】(実施例 6) Li / (Co + Mg) = 1.05 とした
以外は実施例 1 と同様にして、活物質粉末を
合成した。

【0046】得られた活物質粉末を、X 線回折で分析し
たところ、リチウムコバルト複合酸化物のみからなるピー
クが確認された。得られた活物質粉末の含有 Zr 量
を、化学分析で調べた結果を表 2 に示す。

【0047】実施例 1 と同様な方法で測定した放電容量
を表 2 に示す。

【0048】(実施例 7) 混合物の焼成温度を 800℃
とした以外は実施例 1 と同様にして、活物質粉末を合成
した。

【0049】得られた活物質粉末を、X 線回折で分析し
たところ、リチウムコバルト複合酸化物のみからなるピー
クが確認された。得られた活物質粉末の含有 Zr 量
を、化学分析で調べた結果を表 2 に示す。

【0050】実施例 1 と同様な方法で測定した放電容量
を表 2 に示す。

【0051】(実施例 8) 混合物の焼成温度を 1000℃
とした以外は実施例 1 と同様にして、活物質粉末を合
成した。

【0052】得られた活物質粉末を、X 線回折で分析し
たところ、リチウムコバルト複合酸化物のみからなるピー
クが確認された。得られた活物質粉末の含有 Zr 量
を、化学分析で調べた結果を表 2 に示す。

【0053】実施例 1 と同様な方法で測定した放電容量
を表 2 に示す。

【0054】(比較例 1) 比表面積が 4 m²/g の酸化
コバルトを原料に用いた以外は実施例 1 と同様にして、
活物質粉末を合成した。

【0055】得られた活物質粉末を、X 線回折で分析し
たところ、リチウムコバルト複合酸化物のみからなるピー
クが確認された。得られた活物質粉末の含有 Zr 量
を、化学分析で調べた結果を表 2 に示す。

【0056】実施例 1 と同様な方法で測定した放電容量
を表 2 に示す。

【0057】(比較例 2) Co : Mg = 0.96 : 0.04 とした
以外は実施例 1 と同様にして、活物質粉末を合
成した。

【0058】得られた活物質粉末を、X 線回折で分析し
たところ、リチウムコバルト複合酸化物のピーク以外に
MgO のピークもわずかに確認された。得られた活物質
粉末の含有 Zr 量を、化学分析で調べた結果を表 2 に示
す。

【0059】実施例 1 と同様な方法で測定した放電容量

を表2に示す。

【0060】(比較例3) $\text{Co}:\text{Mg}=0.96:0.12$ とした以外は実施例1と同様にして、活物質粉末を合成した。

【0061】得られた活物質粉末を、X線回折で分析したところ、リチウムコバルト複合酸化物のピーク以外に MgO のピークもわずかに確認された。得られた活物質粉末の含有 Zr 量を、化学分析で調べた結果を表2に示す。

【0062】実施例1と同様な方法で測定した放電容量 10 を表2に示す。

【0063】(比較例4) $\text{Li}/(\text{Co}+\text{Mg})=0.95$ とした以外は実施例1と同様にして、活物質粉末を合成した。

【0064】得られた活物質粉末を、X線回折で分析したところ、リチウムコバルト複合酸化物のピーク以外に Co_3O_4 のピークもわずかに確認された。得られた活物質粉末の含有 Zr 量を、化学分析で調べた結果を表2に示す。

【0065】実施例1と同様な方法で測定した放電容量 20 を表2に示す。

【0066】(比較例5) $\text{Li}/(\text{Co}+\text{Mg})=1.10$ とした以外は実施例1と同様にして、活物質粉末を合成した。

【0067】得られた活物質粉末を、X線回折で分析したところ、リチウムコバルト複合酸化物のピーク以外に Li_2CO_3 のピークもわずかに確認された。得られた活物質粉末の含有 Zr 量を、化学分析で調べた結果を表2に示す。

【0068】実施例1と同様な方法で測定した放電容量 30 を表2に示す。

【0069】(比較例6) 混合物の焼成温度を 790°C とした以外は実施例1と同様にして、活物質粉末を合成した。

【0070】得られた活物質粉末を、X線回折で分析したところ、リチウムコバルト複合酸化物のピーク以外に MgO のピークもわずかに確認された。得られた活物質粉末の含有 Zr 量を、化学分析で調べた結果を表2に示す。

【0071】実施例1と同様な方法で測定した放電容量 40 を表2に示す。

【0072】(比較例7) 混合物の焼成温度を 1010°C とした以外は実施例1と同様にして、活物質粉末を合成した。

【0073】得られた活物質粉末を、X線回折で分析したところ、リチウムコバルト複合酸化物のみからなるピークが確認された。得られた活物質粉末の含有 Zr 量を、化学分析で調べた結果を表2に示す。

【0074】実施例1と同様な方法で測定した放電容量 を表2に示す。

【0075】表2から、比較例1の二次電池は、比表面積が小さく、粒子の大きい酸化コバルトを原料に用いたため、 Zr の不純物量が多く、結果的に十分な電池特性が得られなかったことがわかる。

【0076】比較例2および3の二次電池は、 Mg が固溶しておらず、 MgO が不純物として残留しているため、結果的に十分な電池特性が得られなかったことがわかる。

【0077】また、比較例4の二次電池は、リチウムが不足しているために、酸化コバルトの異相が認められ、逆に、比較例5の二次電池は、コバルトが不足しているために、炭酸リチウムの異相が認められ、いずれの場合も十分な電池特性が得られなかった。

【0078】また、比較例6のように焼成温度が低い場合は、 Mg の固溶が十分進まずに、 MgO が異相として残留し、逆に、比較例7のように焼成温度が高すぎる場合には、リチウムコバルト複合酸化物の一次粒子が成長しすぎて、結果的にいずれの場合も、十分な電池特性が得られなかった。

【0079】一方、実施例1～8の二次電池は、いずれも Zr の不純物量が十分少なく、リチウムコバルト複合酸化物以外の異相も認められないため、結果として高い放電容量を有していたことがわかる。

【0080】(比較例8) 比表面積が $8\text{m}^2/\text{g}$ の酸化コバルトを使用した以外は実施例1と同様にして、活物質粉末を合成した。

【0081】得られた活物質粉末を、X線回折で分析したところ、リチウムコバルト複合酸化物のみからなるピークが確認された。得られた活物質粉末の含有 Zr 量は、表2に示すように $0.02\text{wt}\%$ であった。

【0082】実施例1と同様な方法で測定した放電容量 を表2に示す。

【0083】(実施例9) 比表面積が $15\text{m}^2/\text{g}$ の酸化コバルトを使用した以外は実施例1と同様にして、活物質粉末を合成した。

【0084】得られた活物質粉末を、X線回折で分析したところ、リチウムコバルト複合酸化物のみからなるピークが確認された。得られた活物質粉末の含有 Zr 量は、表2に示すように $0.01\text{wt}\%$ 以下であった。

【0085】実施例1と同様な方法で測定した放電容量 を表2に示す。

【0086】

【発明の効果】本発明によるリチウムコバルト複合酸化物からなる非水系電解質二次電池用正極活物質は、不純物としての Zr 化合物の混入が少なく、組成が均一で、 Mg が十分に固溶したものとなり、正極材料として用いることで、高温保存特性と高温での安全性が優れた二次電池を提供することができる。

【0087】

50 【発明の効果】

【図面の簡単な説明】

【図1】 2032型のコイン電池を示す一部破断斜視図である。

【符号の説明】

1 リチウム金属負極 2 セパレータ（電解液含浸）

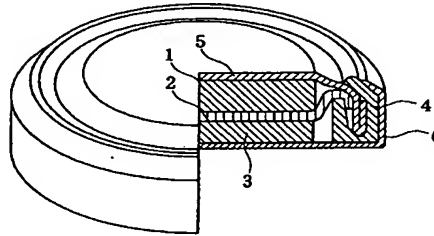
3 正極（評価用電極）

4 ガasket

5 負極缶

6 正極缶

【図1】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4G048 AA04 AA05 AB01 AB06 AC06
AD03 AE05
5H029 AJ04 AJ14 AK03 AL12 AM03
AM05 AM07 BJ03 CJ02 CJ08
CJ28 HJ00 HJ01 HJ02 HJ07
HJ14
5H050 AA10 AA19 BA16 BA17 CA08
CB12 DA18 GA02 GA10 GA27
HA01 HA02 HA14 HA20